

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-286008

(43)公開日 平成7年(1995)10月31日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 F 10/06
B 29 C 55/12
C 08 F 4/656
C 08 J 5/18
// B 29 K 23:00

識別記号 M J F
府内整理番号 7639-4F
M F G
C E S

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-104808

(22)出願日 平成6年(1994)4月18日

(71)出願人 000002071
チッソ株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(72)発明者 斎藤 則昭
千葉県市原市君塚5丁目23番地一1
(72)発明者 伊藤 博昭
千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地
(72)発明者 平井 素子
千葉県千葉市若葉区千城台南1丁目16番地
8号
(72)発明者 後藤 博俊
千葉県市原市辰巳台東5丁目6番地一1
(74)代理人 弁理士 野中 克彦

(54)【発明の名称】二軸延伸フィルム用プロピレン重合体及びその製造法

(57)【要約】

【目的】 固体異物の少ない二軸延伸フィルム用プロピレン重合体及びその製造法を提供すること。

【構成】 プロピレン重合体1g中に含まれる150℃の温度で溶融しない最大直徑が10μm以上の固体異物が20個以下、最大直徑が100μm以上の固体異物が1個以下であることを特徴とする二軸延伸フィルム用プロピレン重合体。その製造法としては触媒成分中のチタン原子1g当たり 3×10^6 g以上のプロピレン重合体を得た後、無脱灰プロセスで製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン重合体1g中に含まれる150°Cの温度で溶融しない最大直径が10μm以上の固体異物が20個以下、最大直径が100μm以上の固体異物が1個以下であることを特徴とする二軸延伸フィルム用プロピレン重合体。

【請求項2】 プロピレン重合体がプロピレン単独重合体、及びプロピレンの含有量が98.0モル%以上であるプロピレンとエチレン、プロピレン以外のα-オレフィンとの共重合体である請求項1に記載の二軸延伸フィルム用プロピレン重合体。

【請求項3】 触媒成分中のチタン原子1グラム当たり 3×10^5 グラム以上のプロピレン重合体を製造した後、プロピレン重合用触媒成分の除去工程を省略したプロセス（無脱灰プロセス）で製造することを特徴とする二軸延伸フィルム用プロピレン重合体の製造法。

【請求項4】 担体にチタン化合物を担持した担持型触媒を用いることを特徴とする請求項3に記載の二軸延伸フィルム用プロピレン重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光学的性質、二次加工性等において優れた性質を有する二軸延伸フィルムの製造に好適なプロピレン重合体及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 プロピレン重合体二軸延伸フィルムは透明性、光沢等の光学的特性に優れ、且つ、剛性、引張強度等の機械的特性も良好であることから各種の包装用フィルム等に広く使用されている。

【0003】 しかしながら、プロピレン重合体二軸延伸フィルムはプロピレンの重合用に使用する触媒の残さ等の周りに発生するポイド（空隙）のため、プリントラミネート用等の資材として使用した場合、ポイドが目立ち、外観を悪化させるという欠点を有していた。特に、黒っぽい色の印刷物へのラミネートでは商品価値を著しく低下させていた。更に、二軸延伸フィルムに印刷あるいはアルミニウム蒸着処理を施した場合には、印刷、蒸着のピンホールの発生原因にもなっている。そのためポイドのない二軸延伸フィルムの開発が望まれている。

【0004】 従来、フィルム同士のブロッキングを防止するためにオレフィン重合体中に添加する2μm程度の粒径を有する二酸化珪素、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、カオリン等のブロッキング防止剤の周りに発生するポイドを抑制する方法が提案されている。しかしながら、ブロッキング防止剤に起因する小さなポイドの抑制には効果はあるものの、目視により容易に確認される大きなポイドの改良には効果がなく、大きなポイドをなくすための提案はなされていなかった。

【0005】 本発明者らは、従来技術の有する課題を解

決するために鋭意研究した結果、特定の方法で製造したプロピレン重合体を用いることにより、目視により容易に確認される大きさのポイドの少ない延伸フィルムが得られることを見いだし、本発明を完成するにいたった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は以下の構成を有する。

(1) プロピレン重合体1g中に含まれる150°Cの温度で溶融しない最大直径が10μm以上の固体異物が

10 20個以下、最大直径が100μm以上の固体異物が1個以下であることを特徴とする二軸延伸フィルム用プロピレン重合体。

(2) プロピレン重合体がプロピレン単独重合体、及びプロピレンの含有量が98.0モル%以上であるプロピレンとエチレン、プロピレン以外のα-オレフィンとの共重合体である請求項1に記載の二軸延伸フィルム用プロピレン重合体。

(3) 触媒成分中のチタン原子1グラム当たり 3×10^5 グラム以上のプロピレン重合体を製造した後、プロ

20 ピレン重合用触媒成分の除去工程を省略したプロセス（無脱灰プロセス）で製造することを特徴とする二軸延伸フィルム用プロピレン重合体の製造法。

(4) 担体にチタン化合物を担持した担持型触媒を用いることを特徴とする請求項3に記載の二軸延伸フィルム用プロピレン重合体の製造法。

【0007】 本発明の構成について以下に詳述する。本発明に用いられるプロピレン重合体は、プロピレン単独重合体、あるいは、プロピレンとエチレン、プロピレン以外のα-オレフィン、例えば、ブテンー1、4-メチ

30 ルーペンテンー1、ヘキセンー1等の一種または二種以上とのランダム共重合体またはブロック共重合体である。また、前記組成を有するものであれば二種類以上のプロピレン系重合体を使用してもよい。特に、耐熱性、剛性、引張強度、耐薬品性等の物性が良好なプロピレン単独重合体、プロピレン成分含有率が98モル%以上のプロピレンとエチレン、プロピレン以外のα-オレフィンとの共重合体が好ましい。また、製膜性を考慮すると、プロピレン重合体の230°Cにおけるメルトフロー

40 レイト(MFR)は0.2~20g/10minが好ましい。

【0008】 本発明で言う固体異物とは150°Cの温度で溶融しないプロピレン重合体以外の化合物である。具体的には、触媒残さ、反応後に添加する熱安定剤、中和剤、帯電防止剤、造核剤、二酸化珪素などのブロッキング防止剤、石油樹脂等のポリマー添加剤、溶融時に発生するプロピレン重合体の熱劣化物（炭化物）、あるいは外部より混入するゴミ等である。これらの例として、酸化チタン、水酸化チタン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、塩化ナトリウム、炭酸カルシウム、二酸化珪素、塩化マグネシウム、酸化マグネシウム、カオリ

ン、鉄、4-ふつ化チレン重合体、ナイロン、ポリエスチル、4-メチルペンテン-1重合体、エポキシ樹脂、セルロース等をあげることができる。

【0009】本発明において重要なのは、この固体異物の大きさである。プロピレン重合体中に固体異物が存在すると、二軸延伸フィルムに成形した場合、異物の周りにボイドが発生する。このボイドの大きさは固体異物の約10倍程度の大きさとなる。したがって、最大直径が $10\mu m$ 以上の固体異物がプロピレン重合体中に存在すると目視により容易に確認される大きさのボイドが二軸延伸フィルムに発生する。また、最大直径が $100\mu m$ 以上の固体異物が存在すると、得られた二軸延伸フィルムはボイドによりフィルム外観が著しく悪化するばかりか、固体異物のある部分がフィルム表面の突起となるため、フィルムに印刷、アルミ蒸着を施した場合、ピンホールの発生原因となる。最大直径が $10\mu m$ より小さい固体異物が存在した場合にも二軸延伸フィルムにはボイドが発生するが、ボイドが小さいためフィルムの商品価値を損なうことはほとんどない。

【0010】本発明の二軸延伸フィルム用プロピレン重合体は該プロピレン重合体1g中に含まれる最大直径が $10\mu m$ 以上の固体異物が20個以下、最大直径が $100\mu m$ 以上の固体異物が1個以下のものである。最大直径が $10\mu m$ 以上の固体異物が20個を超えると、得られる二軸延伸フィルムに発生するボイドは目につきやすくなりフィルムの外観は悪化する。特に該プロピレン重合体1gに含まれる $10\mu m$ 以上の固体異物が5個以下のものが得に好ましく、得られる二軸延伸フィルム中のボイドはほとんど目視により観察されなくなる。最大直径が $100\mu m$ 以上の固体異物で1個を超えると、得られる二軸延伸フィルムを印刷、アルミ蒸着した場合、ピンホールが目立ち商品価値が著しく低下する。特に $100\mu m$ 以上の固体異物は0個であることが最も好ましい。

【0011】この様な固体異物の発生を防ぐ方法として、重合により得られたプロピレン重合体粉末に熱安定剤等の添加剤を溶融混合しペレットを製造する造粒工程においては、砂、紙、糸等の外部からの混入を防止すること、溶融時にプロピレン重合体の熱劣化物（炭化物）等の発生を防止する必要がある。具体的な対策としては、プロピレンの重合から造粒までの工程をすべて密閉系で行うこと等による外部からの砂、紙、糸等の混入防止、熱安定剤の增量、有機酸金属塩の添加等による造粒機内の溶融プロピレン重合体の熱劣化防止をあげることができる。

【0012】更に、ペレットの輸送においては、通常用いられる気流コンベアに使用する空気はフィルター等により砂等の固体異物を除去することが好ましい。

【0013】本発明の二軸延伸フィルム用プロピレン重合体に熱安定剤、中和剤、帯電防止剤、造核剤、二酸化珪素等のブロッキング防止剤、石油樹脂等のポリマー添

加剤を添加する場合は、 $10\mu m$ 以上の粒径を有しない添加剤を使用し、かつ、 $10\mu m$ 以上の凝集物とならないよう十分に分散させる必要がある。

【0014】しかしながら、上述したような処置をしたとしても製造直後のプロピレン重合体中に既に固体異物が発生していたのでは本発明の二軸延伸フィルム用プロピレン重合体を得ることができない。したがって、ポリマー製造工程での固体異物の発生を抑制することが最も重要である。

10 【0015】本発明の二軸延伸フィルム用プロピレン重合体の製造方法は、本発明の要件を満たすものが得られる方法であれば特に限定はない。一般に、プロピレン重合体製造工程においては、プロピレン重合工程後に触媒除去のための脱灰工程をおくのが一般的である。脱灰工程においては触媒を可溶化するためのアルコール類、中和するための塩基性化合物等の中和剤、洗浄するための水等を添加する。この工程において一部残存する触媒残さが凝集し $10\mu m$ 以上の固体異物を形成することが本発明者等により見出された。しかるに一般に脱灰工程を省略して製造したポリプロピレン重合体から得られた二軸延伸フィルムは着色し商品価値を低下して好ましくない。本発明はこのような着色もなく、固体異物の少ないフィルムの提供を可能にしたものであり、以下の方法により製造することができる。

20 【0016】本発明の製造方法は触媒成分中のチタン原子1グラム当たり 3×10^5 グラム以上のプロピレン重合体を製造し、且つ無脱灰工程により製造する方法である。好ましい態様は触媒としてはチタン原子当たりのポリマー生産性の高い担持型触媒を用いることである。担持型触媒としては塩化マグネシウムなどのマグネシウムを化合物を主成分とする担体にチタン化合物を担持した公知の触媒を用いることができる。

30 【0017】二軸延伸フィルム用プロピレン重合体は、公知の二軸延伸フィルム製造法によってフィルムに成形することができる。

【0018】

【実施例】本発明を具体的に説明するために以下実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例において使用する二軸延伸フィルム用プロピ

40 レン重合体の特性および得られた延伸フィルムの特性は次の方法により測定した。

延伸フィルム用オレフィン重合体をなす各成分の特性

(1) プロピレン重合体のメルトフローレイト(MFR)

JIS K 6758に準拠した方法で測定した。

(2) プロピレン重合体の共重合割合

[方法] $^{13}\text{C-NMR}$ 法によって測定された各ピークの面積から算出。

[装置] (商品名) FT-NMRスペクトロメーター(GX-270) (日本電子社製)

[条件] 観測巾: 12000 Hz; パルス角: 35°; パルス間隔: 4.5 秒; 測定温度: 130°C; 溶媒: オルトジクロロベンゼンと重水素化臭化ベンゼン(プロモベンゼン-d5)のとの混合液; 積算回数: 10000回以上

(3) 固体異物数

[装置] カメラ付き光学顕微鏡、加熱ステージ

[方法] 二軸延伸フィルムに成形されたプロピレン重合体5 gを顕微鏡で観察し、最大直径10 μm以上の固体異物を加熱ステージを用い150°Cの温度で加熱し、溶融しない異物数を数えて、その平均値を1 g当たりに換算する。

(4) 二軸延伸フィルムのボイド数

[装置] カメラ付き光学顕微鏡

[方法] 二軸延伸フィルムの5 gを顕微鏡で観察し、最大直径100 μm以上のボイドの個数を数えて、その平均値を1 g当たりに換算する。

【0019】(実施例1)

(1) プロピレン重合用固体触媒成分の製造
攪はん機付きステンレス製反応器中において、デカン3 L、無水塩化マグネシウム480 g、オルトチタン酸n-ブチル1700 gおよび2-エチル-1-ヘキサノール1950 gを混合し、攪はんしながら130°Cの温度で1時間加熱して均一な溶液とした。該均一溶液を70 °Cとし、攪はんしながらフタル酸ジイソブチル180 gを加え1時間経過後四塩化珪素5200 gを2.5時間かけて滴下し固体を析出させ、更に70°Cで1時間加熱した。該固体を溶液から分離し、ヘキサンで洗浄して固体成分(II)を得た。該固体成分(II)全量をトルエン15 Lと四塩化チタン15 Lとの混合液と混合し、統いて、フタル酸ジイソブチル380 g加え、攪はんしながら130°Cで2時間反応させた後、同温度においてデカンテーションにより液相部を除き、再び、トルエン15 Lおよび四塩化チタン15 Lを加え、130°Cで2時間攪はんし、同温度においてデカンテーションにより液相部を除いた後、ヘキサンで洗浄し乾燥して固体触媒成分を得た。

(2) 予備活性化固体触媒成分の調製

内容積30 Lの攪はん機付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、ヘキサン18 L、トリエチルアルミニウム17 g、(1)で得られた固体触媒成分180 gを加えた後、エチレン600 gを連続的に供給し、30 °Cで16時間、予備活性処理を行い予備活性化固体触媒成分をスラリー状態で得た(固体触媒成分1 g当たり、エチレン3.1 g反応)。

(3) プロピレンの重合

窒素置換した内容積80 Lの攪はん機を備えたL/D=3の重合器にMFR=3.0のプロピレン重合体粉末20 kgを投入後、(2)で得られた予備活性化固体触媒成分スラリーをチタン原子換算で0.26ミリグラム原

子/hrで、更にトリエチルアルミニウムを1.2 g/hr、およびジイソブチルジメトキシシラン0.25 g/hrでそれぞれ別の供給口から連続的に供給した。また、重合器中の濃度が0.45容積%を保つように水素を、全圧が23 kg/cm²Gを保つようにプロピレンをそれぞれ供給して、プロピレンの気相重合を70°Cにおいて、100時間連続して行った。該重合中は、重合器内の重合体の保有レベルが60容積%となるように重合体を連続的に10.0 kg/hrで抜き出した。抜き出された重合体を統いて水蒸気5.0容積%含む窒素ガスを用いて95°Cにて30 min接触処理し、MFR=3.5 g/10 minのプロピレン重合体粉末を得た。なお、プロピレン重合体粉末は30 L容器中に密閉して保管した。チタン原子1グラム当たりのポリマー製造量は8.03×10⁵グラムであった。

(4) プロピレン重合体の造粒

(3) で得られたプロピレン重合体粉末100重量部に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.2重量部およびテトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)]メタン0.05重量部、ステアリン酸カルシウム0.07重量部をヘンシェルミキサー(商品名)に装入して3 minドライブレンドした後に単軸押出し機(シリンダー径40 mm)で溶融混練(温度220°C)してペレット化した。

(5) 二軸延伸フィルムの製造

(4) で得られたプロピレン重合体ペレットをT-ダイ付き押出し機で溶融押出し(温度250°C)し、冷却ドーム(温度40°C)に巻き付けて冷却固化し、未延伸シート(厚さ1.0 mm)を成形した。次いで、得られた未延伸シートをバッチ式二軸延伸機を用いて温度158°Cで二軸延伸(押出し方向に5.0倍、横方向に8.0倍)して二軸延伸フィルム(厚さ25 μm)を得た。

(6) 評価結果

評価結果は表1に示した。

【表1】

実験番号	プロピレン重合体組成 [%]	重合体中の固体異物数 [個/1g]	二軸延伸7.4μm中のものが何個 [個/1g]	ボイド最大直径 [μm]						合計	
				固体異物最大直径 [μm]			100~500 500~1000 1000~				
				10~50	50~100	100~	10~50	50~100	100~		
1	100 98.7 100 100	0 1.3 0 0	4.4 4.0 3.4 9.6	0.6 0.6 1.4 1.2	0 0 0 0	5.0 4.6 9.6 11.0	4.2 4.0 6.4 6.4	0.4 0.4 1.0 1.0	4.6 4.4 9.4 10.4	4.6	
2	100 98.7 100 100	0 1.3 0 0	24.2 43.8 23.6 38.4	1.6 3.4 6.6 7.2	34.6 33.2 33.8 22.8	24.8 45.2 22.8 18.8	7.2 12.6 7.0 5.6	0.8 2.0 1.0 1.0	32.8 59.8 37.4 45.4	32.8	
3	100 100 100 100	1.2 0 0 0	24.2 43.8 23.6 38.4	8.8 16.0 6.6 7.2	34.6 33.2 33.8 22.8	24.8 45.2 22.8 18.8	7.2 12.6 7.0 5.6	0.8 2.0 1.0 1.0	32.8 59.8 37.4 45.4	32.8	
4	100 100 100 100	1.2 0 0 0	24.2 43.8 23.6 38.4	8.8 16.0 6.6 7.2	34.6 33.2 33.8 22.8	24.8 45.2 22.8 18.8	7.2 12.6 7.0 5.6	0.8 2.0 1.0 1.0	32.8 59.8 37.4 45.4	32.8	
実験例	出発例										

【0020】(実施例2)

(1) プロピレンの重合

実施例1で使用した予備活性化固体触媒成分を使用し、実施例1のプロピレンの重合に引き続き、下記条件に変更し重合を行った。下記条件以外は実施例1と同様に行つた。

・触媒成分の供給

予備活性化固体触媒スラリー：0.24ミリグラム原子/h r

トリエチルアルミニウム：1.1 g/h r

ジイソブチルジメトキシシラン：0.23 g/h r

・重合器中のガス濃度

重合器中の水素濃度：0.55容積%

エチレンを連続的に供給、重合器中のエチレン濃度：0.50容積%

10 ·重合時間：50時間

得られたプロピレン重合体は、MFR=3.2 g/10 min、プロピレン成分含有量=98.7モル%、エチレン成分含有量=1.3モル%であった。プロピレン重合体粉末は実施例1と同様、30 L容器中に密閉して保管した。チタン原子1グラム当たりのポリマー製造量は8.70×10⁶グラムであった。

(2) プロピレン重合体の造粒

実施例1と同様に行った。

(3) 二軸延伸フィルムの製造

20 実施例1と同様に行った。

(4) 評価結果

評価結果は表1に示した。

【0021】(実施例3)

(1) プロピレン重合用固体触媒成分の製造

実施例1と同様に行った。

(2) 予備活性化固体触媒成分の調製

内容積5 Lの攪拌機付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換した後、ヘキサン3 L、トリエチルアルミニウム0.6 g、ジイソブチルジメトキシシラン0.2 g、30 固体触媒成分50 gを加えた後、プロピレン60 gを連続的に供給し、30°Cで5時間、予備活性化処理を行い予備活性化固体触媒成分をスラリー状態で得た(固体触媒1 g当たり、1.1 g反応)。

(3) プロピレンの重合

窒素置換した内容積500 Lの攪拌機を備えた重合器にヘキサン250 L、トリエチルアルミニウム60 g、ジイソブチルジメトキシシラン17 g、更に(2)で得られた予備活性化固体触媒成分スラリーをチタン原子換算で2.6ミリグラム原子供給した後、水素を2.5モル加え、全圧が7.0 kg/cm²を保つようにプロピレンを連続的に供給して、プロピレンのスラリー重合を70°Cにおいて、2 h r行った。重合後、温度を40°Cに降温し、重合器内の残プロピレンをバージし、得られたプロピレン重合体粉末とヘキサンのスラリー全量を内容積600 Lの攪拌器を備えた反応器に移送した後、メタノールを1.0 L加え、80°Cで30 min攪拌した

後、反応器内のプロピレン重合体粉末とヘキサンのスラリーを遠心分離機、更に乾燥機でヘキサンを除去し、MFR=2.4 g/10 minのプロピレン重合体粉末を50 kg得た。チタン原子1グラム当たりのポリマー製

造量は 4.01×10^5 グラムであった。なお、プロピレン重合体粉末は30L容器中に密閉して保管した。

(4) プロピレン重合体の造粒
実施例1と同様に行った。

(5) 二軸延伸フィルムの製造
実施例1と同様に行った。

(6) 評価結果

評価結果は表1に示した。

【0022】(比較例1)

(1) プロピレンの重合

実施例3で調整した予備活性化固体触媒を使用し、実施例3と同様にプロピレンのスラリー重合を2hr行った。重合後、温度を40°Cに降温し、重合器内の残プロピレンをバージし、得られたプロピレン重合体粉末とヘキサンのスラリー全量を内容積600Lの攪拌器を備えた反応器に移送した後、メタノールを25L加え、80°Cで30min攪拌し、更に、20重量%の苛性ソーダ水を0.4L加え85°Cで30min攪拌し、純水50L加え85°Cで20min攪拌した。温度を40°Cに降温した後、スラリーを静置し、水槽を抜出した。更に、純水300L加え、20min攪拌した後、静置し、水槽を抜出した。反応器内のプロピレン重合体粉末とヘキサンのスラリーを遠心分離機、更に乾燥機でヘキサンを除去し、MFR=2.5g/10minのプロピレン重合体粉末を48kg得た。チタン原子1グラム当たりのポリマー製造量は 3.85×10^5 グラムであった。なお、プロピレン重合体粉末は30L容器中に密閉して保管した。

(2) プロピレン重合体の造粒

実施例1と同様に行った。

(3) 二軸延伸フィルムの製造

実施例1と同様に行った。

(4) 評価結果

評価結果は表1に示した。

【0023】(比較例2)

(1) プロピレン重合用固体触媒成分の製造

ヘキサン6L、ジエチルアルミニウムモノクロライド5.0モル、ジイソアミルエーテル12.0モルを25°Cで10minで反応させて反応溶液(I)を得た。窒素置換された攪拌機付き反応器に四塩化チタン40モルを入れ、35°Cに加熱し、これに上記反応溶液(I)の全量を30minで滴下した後、同温度に30min保持、75°Cに昇温して更に1hr反応させ、室温まで冷却しデカンテーションにより液相部を除き、ヘキサンで洗浄して固体生成物(II)を得た。この固体生成物(II)の全量をヘキサン30L中に懸濁させ、ジエチルアルミニウムモノクロライド1.0モルを加え、30°Cでプロピレン400gを加え1hr反応させた後、デカンテーションにより液相部を除き、更にヘキサンで洗浄して、重合処理を施した固体生成物(II-A)を得た(ア

ロビレン反応量240g)。この固体生成物(II-A)の全量をヘキサン30L中に懸濁させて、四塩化チタン13.3モルを室温にて10minで加え、80°Cで30min反応させた後、更に、ジイソアミルエーテル4.0モルを加え、80°Cで1hr反応させた。反応終了後、デカンテーションにより液相部を除き、ヘキサンで洗浄し、乾燥して固体触媒成分を得た。

(2) プロピレンの重合

窒素置換した内容積500Lの攪拌機を備えた重合器に

- 10 ヘキサン230L、ジエチルアルミニウムモノクロライド120g、更に(1)で得られた固体触媒成分をチタン原子換算で54ミリグラム原子供給した後、水素を4.4モル加え、全圧が10.0kg/cm²を保つようにプロピレンを連続的に供給して、プロピレンのスラリー重合を70°Cにおいて、4hr行った。重合後、温度を40°Cに降温し、重合器内の残プロピレンをバージし、得られたプロピレン重合体粉末とヘキサンのスラリー全量を内容積600Lの攪拌器を備えた反応器に移送した後、メタノールを50L加え、80°Cで30min攪拌し、更に、20重量%の苛性ソーダ水を0.7L加え85°Cで30min攪拌し、純水100L加え85°Cで20min攪拌した。温度を40°Cに降温した後、スラリーを静置し、水槽を抜出した。更に、純水300L加え、20min攪拌した後、静置し、水槽を抜出した。反応器内のプロピレン重合体粉末とヘキサンのスラリーを遠心分離機、更に乾燥機でヘキサンを除去し、MFR=2.8g/10minのプロピレン重合体粉末を52kg得た。チタン原子1グラム当たりのポリマー製造量は2.01×10⁴グラムであった。なお、プロピレン重合体粉末は30L容器中に密閉して保管した。

(3) プロピレン重合体の造粒

実施例1と同様に行った。

(4) 二軸延伸フィルムの製造

実施例1と同様に行った。

(5) 評価結果

評価結果は表1に示した。

【0024】(実施例4)

(1) ポリプロピレン重合体の造粒

- 実施例3の(3)で得られたプロピレン重合体粉末100重量部に2,6-ジーセーブチル-p-クレゾール0.2重量部およびテトラキス[メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシドロシンナメート)]メタン0.05重量部、ステアリン酸カルシウム0.07重量部、更に、合成二酸化珪素(平均粒径:1.8μm、最大粒径:5.0μm以下)0.20重量部、酸変性ポリエチレンワックス[三井石油化学社製 三井ハイワックス2203A(商品名)]0.5重量部、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ステアリルアミンのステアリン酸エステル0.5重量部をヘンシェルミキサー(商品名)に装入して3minドライブレンドした後に

11

単軸押出し機（シリンダー径40mm）で溶融混練（温度220°C）してペレット化した。

(2) 二軸延伸フィルムの製造

実施例1と同様に行つた。

(3) 評価結果

評価結果は表1に示した。

【0025】（比較例3）

(1) プロピレン重合体の造粒

比較例1の(1)で得られたプロピレン重合体粉末を100重量部使用した以外は実施例4と同様に行つた。

(2) 二軸延伸フィルムの製造

実施例1と同様に行つた。

(3) 評価結果

評価結果は表1に示した。

12

【0026】（比較例4）実施例1の(3)で得られたプロピレン重合体粉末を容器中で密閉保管せず、大気開放下で10日間放置したプロピレン重合体粉末を100重量部使用した以外は、プロピレン重合体の造粒、二軸延伸フィルムの製造とも実施例1と同様に行つた。評価結果は表1に示した。

【0027】

【発明の効果】本発明の二軸延伸フィルム用プロピレン重合体より成形した二軸延伸フィルムは目視によるボイドは観察されず、極めて良好な外観を有するとともに、フィルム表面に凹凸が少ないため、印刷、蒸着などによるピンホールの発生がなく、包装分野、印刷物へのプリントラミネート分野の資材として好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 29 L 7:00

C 08 L 23:00